

Docket No.: 50352-020

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE



In re Application of
Shiroshi MATSUKI, et al.

Serial No.: 09/944,344

Filed: September 04, 2001

Group Art Unit: 1741

Examiner:

For: MATERIAL FOR COPPER ELECTROPLATING, METHOD FOR
MANUFACTURING SAME AND COPPER ELECTROPLATING METHOD

RECEIVED
NOV 13 2001
TC 1700

TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENTS

Honorable Commissioner for Patents and Trademarks
Washington, D. C. 20231

Sir:

At the time the above application was filed, priority was claimed based on the
following applications:

Japanese Patent Application Number 2000-267018, Filed September 4, 2000

Japanese Patent Application Number 2000-310547, Filed October 11, 2000

A copy of each priority application listed above is enclosed.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY

Robert L. Price

Registration No. 22,685

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 RLP:kjw
Date: November 8, 2001
Facsimile: (202) 756-8087

50352-020
Shiroshi Matsuki, et al.
September, 4 2001
09/ 944, 344

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE *McDermott, Will & Emery*

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application: 2000年10月11日

出 願 番 号
Application Number: 特願2000-310547

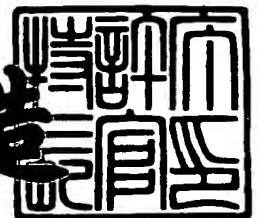
出 願 人
Applicant(s): 鶴見曹達株式会社

RECEIVED
NOV 13 2001
TC 1700

2001年 8月 3日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3070227

【書類名】 特許願

【整理番号】 T0001

【提出日】 平成12年10月11日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造殿

【国際特許分類】 C01G 03/02

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区末広町1丁目7番地 鶴見曹達株式会社内

 【氏名】 松木 詩路士

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区末広町1丁目7番地 鶴見曹達株式会社内

 【氏名】 秋山 一則

【特許出願人】

 【識別番号】 000215615

 【氏名又は名称】 鶴見曹達株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100091513

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 井上 俊夫

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 034359

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9108124

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解メッキ用塩基性炭酸銅の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 被メッキ体を電解銅メッキ処理するときに銅メッキ浴に銅イオンの補給剤として供給される塩基性炭酸銅を製造する方法において、

塩化第二銅水溶液と炭酸イオンを含む水溶液とを混合して、混合液の pH を 8.0 ～ 9.0 の範囲に維持すると共に、前記混合液の温度を 75℃ ～ 90℃ に維持しながら塩基性炭酸銅を生成する工程と、

この工程により得られた塩基性炭酸銅を固液分離しかつ洗浄する工程とを、行うことにより塩素濃度が 80 ppm 以下である塩基性炭酸銅を製造することを特徴とする電解メッキ用塩基性炭酸銅の製造方法。

【請求項 2】 被メッキ体を電解銅メッキ処理するときに銅メッキ浴に銅イオンの補給剤として供給される塩基性炭酸銅を製造する方法において、

硫酸第二銅水溶液と炭酸イオンを含む水溶液とを混合して、混合液の pH を 8.0 ～ 9.0 の範囲に維持すると共に、前記混合液の温度を 75℃ ～ 90℃ に維持しながら塩基性炭酸銅を生成する工程と、

この工程により得られた塩基性炭酸銅を固液分離しかつ洗浄する工程とを、行うことにより SO₄ 濃度が 200 ppm 以下である塩基性炭酸銅を製造することを特徴とする電解メッキ用塩基性炭酸銅の製造方法。

【請求項 3】 被メッキ体を電解銅メッキ処理するときに銅メッキ浴に銅イオンの補給剤として供給される塩基性炭酸銅を製造する方法において、

塩化第二銅水溶液と炭酸イオンを含む水溶液とを、混合液における銅イオン 1 モルに対して炭酸イオンが 1.3 ～ 2.6 モルとなるように供給比を調整しながら反応槽内に供給し、混合液の pH 制御を行わずにその混合液の温度を 95℃ 以上に維持しながら塩基性炭酸銅を生成する第 1 の工程と、

この工程により得られた塩基性炭酸銅を固液分離しかつ洗浄する第 2 の工程とを、含むことを特徴とする電解メッキ用塩基性炭酸銅の製造方法。

【請求項 4】 被メッキ体を電解銅メッキ処理するときに銅メッキ浴に銅イオンの補給剤として供給される塩基性炭酸銅を製造する方法において、

硫酸第二銅水溶液と炭酸イオンを含む水溶液とを、混合液における銅イオン 1 モルに対して炭酸イオンが 2. 3 ~ 4. 6 モルとなるように供給比を調整しながら反応槽内に供給し、混合液の pH 制御を行わずにその混合液の温度を 9 5 °C 以上に維持しながら塩基性炭酸銅を生成する第 1 の工程と、

この工程により得られた塩基性炭酸銅を固液分離しかつ洗浄する第 2 の工程とを、含むことを特徴とする電解メッキ用塩基性炭酸銅の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電解メッキ用塩基性炭酸銅の製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

被メッキ体に銅メッキ処理を施す手法の一つとして、電解液である硫酸中に銅メッキ材料を供給し、不溶性陽極と陰極をなす被メッキ体との間で通電する電解メッキ法があり、この方法に用いられる銅メッキ材料として、塩基性炭酸銅を用いることが知られている（特許第 2 7 5 3 8 5 5 号公報）。

【 0 0 0 3 】

銅イオンの補給剤としての必要条件の一つとして不純物が少ないことが挙げられ、特にハロゲン、イオウ、アルカリ金属などが問題となる。前記補給剤がこれら不純物を含むと、メッキ浴中に蓄積されていく。例えば Cl イオン（塩素イオン）がメッキ浴中に蓄積されると、被メッキ体の表面が粗面となるか、瘤状や針状の析出が起こり、製品不良となる。また SO₄ 体の S が蓄積した場合、メッキ被膜の状態に悪い影響を与えるだけでなく、メッキ浴中の SO₄ 濃度を制御することが困難になり、メッキ処理品の品質が不安定になる。塩基性炭酸銅は塩化第二銅水溶液あるいは硫化第二銅水溶液と炭酸イオンを含む水溶液とを反応して生成され、塩化第二銅水溶液を用いた場合には Cl を含み、硫化第二銅水溶液を用いた場合には SO₄ が含まれるが、これら不純物の量は比較的少ない。

【 0 0 0 4 】

また銅イオンの補給剤は溶解性が大きいことが要求される。その理由は、銅メ

ッキ材料を銅メッキ浴（電解液に銅メッキ材料を供給した液）に補給したときに電解液に溶解するまでに長い時間がかかると、銅イオン濃度にむらが生じてメッキ処理品の品質にばらつきが生じる原因となるし、また処理効率の低下の要因にもなる。塩基性炭酸銅は溶解性が大きいことから、この点においても銅メッキ材料として適したものである。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

上述のようにメッキ浴中に Cl^- イオンや SO_4^{2-} 体の S が蓄積するとメッキ状態が悪くなることから、これら不純物の濃度を監視し、不純物の蓄積量が管理上の上限まで達するとメッキ浴を建浴するようにしているが、メッキ浴の建浴は非常にコストが高いため、システムの運用としてはコストアップにつながる。このため塩基性炭酸銅中の不純物量をより一層少なくすることが課題になっていた。

【 0 0 0 6 】

本発明はこのような背景の下になされたものであり、その目的はメッキ被膜の状態に悪影響を与える不純物の量が少ない塩基性炭酸銅を製造する方法を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、塩化第二銅水溶液と炭酸イオンを含む水溶液とを混合して、混合液の pH を 8.0～9.0 の範囲に維持すると共に、前記混合液の温度を $75^{\circ}C \sim 90^{\circ}C$ に維持しながら塩基性炭酸銅を生成する工程と、

この工程により得られた塩基性炭酸銅を固液分離しかつ洗浄する工程とを、行うことにより塩素濃度が 80 ppm 以下である塩基性炭酸銅を製造することを特徴とする

他の発明は、被メッキ体を電解銅メッキ処理するとき銅メッキ浴に銅イオンの補給剤として供給される塩基性炭酸銅を製造する方法において、

硫酸第二銅水溶液と炭酸イオンを含む水溶液とを混合して、混合液の pH を 8.0～9.0 の範囲に維持すると共に、前記混合液の温度を $75^{\circ}C \sim 90^{\circ}C$ に維持しながら塩基性炭酸銅を生成する工程と、

この工程により得られた塩基性炭酸銅を固液分離しかつ洗浄する工程とを、行うことにより SO_4 濃度が 200 ppm 以下である塩基性炭酸銅を製造することを特徴とする。

【0008】

上述の発明は、塩化第二銅水溶液または硫酸第二銅水溶液と炭酸イオンを含む水溶液とを混合する場合に、混合液の pH を制御しながら供給を行っているが、本発明者は、95℃以上の温度で混合する場合には、見掛け上の pH と実際の pH との開きが大きく、pH 制御により水溶液の供給を行っていたのでは、得られた塩基性炭酸銅中の不純物量が多くなることを把握しており、このため更に他の発明をなした。即ち、更に他の発明は、被メッキ体を電解銅メッキ処理するとき銅メッキ浴に銅イオンの補給剤として供給される塩基性炭酸銅を製造する方法において、

塩化第二銅水溶液と炭酸イオンを含む水溶液とを、混合液における銅イオン 1 モルに対して炭酸イオンが 1.3～2.6 モルとなるように供給比を調整しながら反応槽内に供給し、混合液の pH 制御を行わずにその混合液の温度を 95℃以上に維持しながら塩基性炭酸銅を生成する第 1 の工程と、

この工程により得られた塩基性炭酸銅を固液分離しかつ洗浄する第 2 の工程とを、含むことを特徴とする。塩化第二銅の代わりに硫酸第二銅を用いる場合には、混合液における銅イオン 1 モルに対して炭酸イオンが 2.3～4.6 モルとなるように供給比を調整する。

【0009】

本発明において、塩化第二銅または硫酸第二銅の水溶液と炭酸イオンを含む水溶液とを混合するとは、塩化第二銅または硫酸第二銅の固体を炭酸塩の水溶液に投入して水溶液になる場合、塩化第二銅または硫酸第二銅の水溶液に炭酸塩を固体の状態で投入する場合、あるいは塩化第二銅または硫酸第二銅の水溶液中に二酸化炭素を吹き込む場合も含む。

【0010】

【発明の実施の形態】

(第 1 の実施の形態)

図1は本発明にかかる電解メッキ用塩基性炭酸銅の製造方法を実施するためのバッチ式の製造装置の概略構成を示す説明図である。この実施の形態では、例えば銅濃度が10重量%である塩化第二銅 (CuCl_2) の水溶液と炭酸イオンを含む水溶液例えば炭酸濃度が7重量%である炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) の水溶液とを、混合液のpHが8.0～9.0から選ばれる所定の設定値となるように、予め例えば純水が入っている反応槽1内に夫々供給ライン2、3を通じて投入すると共に、攪拌手段11により所定時間攪拌して反応させる。

【0011】

41は反応槽1内の溶液のpH（水素イオン濃度）を検出するpH検出部、42は反応槽1内の溶液の温度を検出する温度検出部であり、これらの検出信号は制御部5に取り込まれる。前記供給ライン2、3にはバルブなどの流量調整部21、31が設けられており、pH検出部41のpH検出値が所定の値となるように流量調整部21、31を調整して塩化第二銅水溶液と炭酸ナトリウム水溶液との供給量を調整する。

【0012】

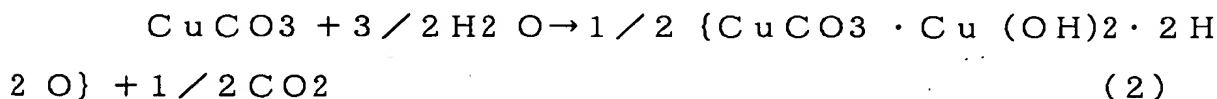
そして反応槽1内に設けられた散気管などからなるバブリング手段43により加熱された水蒸気（スチーム）を混合液にバブリングして混合液を75℃～90℃から選ばれる設定温度となるように加熱し、こうして例えば2時間反応させる。混合液の加熱制御は、前記温度検出部42の検出信号に基づいて制御部5を介して、例えば蒸気ライン44に設けられたバルブ45の開度を調整することにより行われる。

【0013】

上述の反応は次のように進行する。まず（1）式のように炭酸銅が生成され、

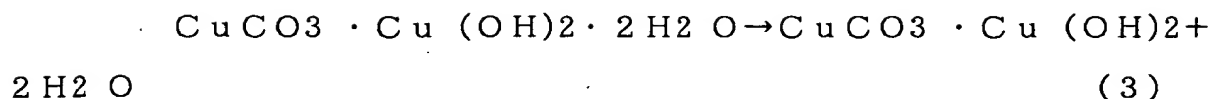


続いて（2）式のように炭酸銅が水和して塩基性炭酸銅の二水塩が生成され、



更に（3）式のように上記の二水塩から水が抜け、無水の塩基性炭酸銅が生成される。

【0014】



こうして塩基性炭酸銅が析出生成されて粉体となって沈殿する。そしてバルブ12を開いて沈殿物であるスラリーを抜き出して遠心分離機6に送り、ここで遠心分離により固形分を母液から分離し、その固形分を乾燥機7に入れて乾燥し、塩基性炭酸銅の粉体を得る。

【0015】

反応槽1における反応条件のうちpHについては、混合液のpHが8.0よりも低いと、得られた塩基性炭酸銅中の塩素濃度が大きくなり、pHが9.0よりも高いと、一部が酸化銅になってしまい、またアルカリの使用量が多くなってしまふので8.0～9.0であることが必要である。

【0016】

また反応槽1における反応温度（混合液の温度）については、70℃以下においても、反応時間を長く取ることにより塩基性炭酸銅中の塩素濃度は減少すると考えられるが、本発明者が基準としている濃度よりも小さくするためには、後述の実施例からも分かるように8時間反応させても達成できず、相当長い時間かかると推測され、工業的な条件ではない。これに対して75℃であれば、例えば1.5時間以上反応させることにより塩素濃度を十分小さくすることができる。前記塩素濃度は反応時間が同じであれば、反応温度を高くするにつれて減少する傾向にあるが、後述の実施例からも分かるように95℃を越えると、この実施の形態の手法では塩素濃度が高くなってしまふ。反応温度を目標値となるように制御しても実際にはわずかに変動することが避けられないので、特許請求の範囲でいう反応温度つまり目標値は75℃以上で90℃以下であることが必要である。

【0017】

なお上述の例ではバッチ式の製造方法を示したが、例えば反応槽の底部から塩化第二銅水溶液及び硫酸第二銅水溶液を供給しながら反応槽の上部周縁から混合液を排出するようにして連続処理を行ってもよい。連続処理の場合には、反応時間は反応槽内における液の滞留時間となる。

【0018】

塩基性炭酸銅の原料である銅イオン源としては塩化第二銅の他に硫酸第二銅の水溶液を用いることができる。この場合は硫酸第二銅から塩基性炭酸銅に SO_4 が持ち込まれるが、 SO_4 濃度を小さくするための反応条件つまり混合液の pH 、反応温度及び反応時間は、塩化第二銅から塩基性炭酸銅に持ち込まれる Cl の量を少なくするための反応条件と同じである。塩化第二銅水溶液中の銅濃度は例えば 5～24 重量%が好ましく、硫酸第二銅水溶液中の銅濃度は例えば 5～16 重量%が好ましく、炭酸ナトリウム水溶液中の炭酸イオン濃度は 2～15 重量%が好ましい。

【0019】

炭酸イオン源としては炭酸ナトリウムの他に炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩、または炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウムなどのアルカリ土類金属の炭酸塩あるいは炭酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) などを用いることができる。なお炭酸塩を用いずに水溶液中に二酸化炭素ガスを吹き込むようにしてもよい。

【0020】

上述の実施の形態によれば、塩化第二銅を用いた場合には塩基性炭酸銅に含まれる Cl が少なくなり、硫酸第二銅を用いた場合には塩基性炭酸銅に含まれる SO_4 体の S が少なくなり、従って塩基性炭酸銅を銅メッキ材料として用いた場合に、メッキ浴中の不純物濃度が管理上の上限に達するまでの時間が長くなるので、建浴に至るまでの時間が長くなり、コストアップを抑えることができる。

【0021】

(発明の第2の実施の形態)

上述の実施の形態では、反応温度を 75°C ～ 90°C としているが、この実施の形態では、 95°C 以上の反応温度で塩基性炭酸銅を製造する方法を説明する。本発明者は反応温度を上げていくと塩基性炭酸銅に含まれる Cl や SO_4 体の S が減少するという結果を得ているが、反応温度を上げていくと後述の実施例から分かるように逆にこれら不純物濃度が増加するという結果が得られた。この原因について検討したところ、酸側である塩化第二銅（あるいは硫酸第二銅）水溶液と

アルカリ側である炭酸ナトリウム水溶液との供給比が一定でないことが分かった。つまり同一のpHで管理していても、反応温度を上げていった場合、塩化第二銅水溶液の供給量に対する炭酸ナトリウム水溶液の供給量の割り合い（供給比）が小さくなる傾向、つまり塩化第二銅水溶液が過剰に供給される傾向にある。

【 0 0 2 2 】

もう少し具体的に述べると、例えば75℃でpHの目標値を8.0にすると前記供給比が2.0であるが、95℃でpHの目標値を8.0にすると前記供給比は例えば1.2になる。この原因はpHの温度依存性ではない。何故なら100℃でpH8.0の液を75℃に下げてもpHの検出値は8.0である。従って95℃あたりから見掛けのpH（検出値）が8.0でも実際のpHは異なるものと推測される。逆に言えば実際のpHが8.0でも見掛けのpHは8.0から外れていることになり、このため95℃の供給比は75℃の供給比とかなり異なってしまう、結局塩化第二銅水溶液が過剰に供給されてCl濃度が高くなるものと考えられる。

【 0 0 2 3 】

従って反応温度を95℃以上に設定する場合には、pH制御を行わずに上述の供給比を制御するようにする。供給比の設定範囲は、原料液の濃度により異なることから、本発明では混合液における銅イオンと炭酸イオンとのモル比を規定することとしている。即ち塩化第二銅水溶液を用いる場合には、塩化第二銅水溶液と炭酸イオンを含む水溶液とを、混合液における銅イオン1モルに対して炭酸イオンが1.3～2.6モルとなるように供給比を調整しながら反応槽1内に供給する。また硫酸第二銅水溶液を用いる場合には、塩化第二銅水溶液と炭酸イオンを含む水溶液とを、混合液における銅イオン1モルに対して炭酸イオンが2.3～4.6モルとなるように供給比を調整しながら反応槽1内に供給する。

【 0 0 2 4 】

図2はこの実施の形態を実施する連続処理装置の一例の概略を示す図であり、反応槽1は、例えば底部に前記供給ライン2、3が接続されると共に、上部周縁に形成された越流部13を越えた液が排出されるように構成されている。制御部5は、銅イオン1モルに対して炭酸イオンが1.3～2.6モルとなるように設

定された供給比（供給比設定値）に基づいて流量調整部 2 1、3 1 を調整して、塩化第二銅水溶液と炭酸ナトリウム水溶液の供給比を制御し、こうして反応槽 1 に供給された水溶液は所定時間滞留して反応し、越流部 1 3 を越えて排出される。なおこの場合 pH 検出部 4 1 により pH を監視し、その検出値が所定範囲から外れたときにアラームを出力してオペレータに警告するようにしてもよく、このようにすれば、処理の安定化を図ることができる。

【 0 0 2 5 】

この第 2 の実施の形態では、塩基性炭酸銅に含まれる Cl や S O 4 を低減できるだけでなく、炭酸塩から持ち込まれるアルカリ金属やアルカリ土類金属例えば Na の量を後述の実施例からも分かるように低減できる効果がある。アルカリ金属やアルカリ土類金属が銅メッキ浴に蓄積すると、メッキ面上にそれらの硫酸塩の析出の懸念があるため、蓄積の防止のため建浴の頻度を増すおそれがある。従ってこの点から見れば第 2 の実施の形態は得策である。

【 0 0 2 6 】

ここで上述の塩基性炭酸銅を銅メッキ材料の補給材として用いた銅メッキ方法を実施する装置の一例を図 3 に示しておく。図 3 中 8 はメッキ浴槽であり、この中に電解液である硫酸に塩基性炭酸銅を溶解したメッキ液が満たされていると共に、直流電源 E の正極側に接続された不溶性陽極 8 1 例えばチタン板に白金属の白金、イリジウムを 7 : 3 の割合でコーティングしたものと、直流電源 E の負極側に接続された陰極である被メッキ材 8 2 例えば被メッキ用金属板とが浸漬されている。8 3 は溶解槽であり、メッキ浴槽 8 内の銅イオンが少なくなってきたときに、補給源であるホッパ 8 4 から塩基性炭酸銅の粉体を溶解槽 8 3 内に所定量補給し、攪拌手段 8 5 により攪拌して硫酸に溶解させた後、ポンプ P 1、P 2 を作動させてメッキ浴を循環させ、その後次の銅メッキ処理を行う。F はフィルタである。

【 0 0 2 7 】

【実施例】

（実施例 1 - 1）

図 1 に示す装置に対応する実験レベルの装置を用い、反応槽内に予め純水を適

当量入れておき、液温度を 75℃ に保持して攪拌させておく。そして塩化第二銅水溶液及び炭酸ナトリウム水溶液を pH 目標値（管理 pH）が一定になるように反応槽内に供給すると共に、反応温度を一定に保持するようにヒータで加温し、攪拌して塩基性炭酸銅を沈殿させ、これを固液分離して塩基性炭酸銅の粉末を得た。反応条件は以下の通りである。

【 0 0 2 8 】

塩化第二銅水溶液	: 銅濃度 10 重量%
炭酸ナトリウム水溶液	: 炭酸イオン濃度 7 重量%
反応槽における反応時間	: 2 時間
反応温度	: 75℃
pH 目標値	: 8.0

なお反応温度は実際には 75℃ ± 2℃ とわずかに変動し、また pH も 8.0 ± 0.2 とわずかに変動した。こうして得られた塩基性炭酸銅中の Cl 濃度及び Na 濃度を測定したところ図 4 に示す結果が得られた。なお以下の実施例 1-2 から比較例 1-3 までの結果も図 4 に示してある。

【 0 0 2 9 】

（実施例 1-2、1-3、1-4）

pH 目標値を 8.5、8.75 及び 9.0 に夫々設定した他は実施例 1-1 と同様にして塩基性炭酸銅を得た。

【 0 0 3 0 】

（実施例 1-5、1-6）

反応温度を 80℃ 及び 90℃ に設定した他は実施例 1-1 と同様にして塩基性炭酸銅を得た。

【 0 0 3 1 】

（実施例 1-7、1-8）

反応時間を 4 時間及び 8 時間とした他は実施例 1-1 と同様にして塩基性炭酸銅を得た。

【 0 0 3 2 】

（実施例 1-9、1-10）

炭酸ナトリウムの炭酸イオン濃度を 2. 0 重量% 及び 3. 5 重量% とした他は実施例 1 - 1 と同様にして塩基性炭酸銅を得た。

【 0 0 3 3 】

(実施例 1 - 1 1)

反応時間を 4 時間とし、p H 目標値を 8. 5 とした他は実施例 1 - 1 と同様にして塩基性炭酸銅を得た。

【 0 0 3 4 】

(実施例 1 - 1 2)

反応時間を 1. 5 時間とした他は実施例 1 - 1 と同様にして塩基性炭酸銅を得た。

【 0 0 3 5 】

(比較例 1 - 1)

p H 目標値を 7. 3 とした他は実施例 1 - 1 と同様にして塩基性炭酸銅を得た。

【 0 0 3 6 】

(比較例 1 - 2)

反応温度を 7 0 °C、p H 目標値を 8. 0、反応時間を 2 時間とした他は実施例 1 - 1 と同様にして塩基性炭酸銅を得た。

【 0 0 3 7 】

(比較例 1 - 3)

反応温度を 7 0 °C、p H 目標値を 8. 0、反応時間を 8 時間とした他は実施例 1 - 1 と同様にして塩基性炭酸銅を得た。

【 0 0 3 8 】

(実施例 1 シリーズの考察)

これらの実験結果 (図 4 参照) から反応温度を 7 5 °C 以上とし、p H を 8. 0 以上とすることにより塩基性炭酸銅に含まれる C l 濃度を低く抑えることができ、本発明者が目標としている 8 0 p p m 以下を達成できることが分かる。

【 0 0 3 9 】

(実施例 2 - 1)

塩化第二銅水溶液の代わりに銅濃度が 5 重量%の硫酸第二銅水溶液を用いた他は実施例 1 - 1 と同様にして塩基性炭酸銅を得た。

【 0 0 4 0 】

(実施例 2 - 2、2 - 3)

反応温度を 8 0 °C 及び 9 0 °C とした他は実施例 2 - 1 と同様にして塩基性炭酸銅を得た。

【 0 0 4 1 】

(実施例 2 - 4)

反応時間を 1. 5 時間とした他は実施例 2 - 1 と同様にして塩基性炭酸銅を得た。

【 0 0 4 2 】

(比較例 2 - 1)

p H 目標値を 7. 3 とした他は実施例 2 - 1 と同様にして塩基性炭酸銅を得た。以上のようにして得られた塩基性炭酸銅中の S O 4 濃度及び N a 濃度を測定したところ図 5 に示す結果が得られた。

【 0 0 4 3 】

(実施例 2 シリーズの考察)

塩化第二銅水溶液の代わりに硫酸第二銅水溶液を用いた場合には、塩基性炭酸銅に持ち込まれる陰イオンは C l の代わりに S O 4 になるので、反応条件を塩化第二銅水溶液の場合と同じにすることにより S O 4 濃度を低減できることは容易に予測できるが、念のために p H を変えて S O 4 濃度を調べたところ、p H が 8. 0 よりも小さいと 5 1 0 p p m にもなり、これに対して p H が 8. 0 の場合には 2 0 0 p p m 以下に低減できた。

【 0 0 4 4 】

(実施例 3 - 1)

実施例 1 - 1 の条件において、反応温度を 7 5 °C、8 0 °C、9 0 °C、9 5 °C 及び 1 0 0 °C に夫々設定して塩基性炭酸銅を得、これら塩基性炭酸銅に含まれる C l 濃度を調べたところ図 6 に示す結果が得られた (7 5 °C、8 0 °C、9 0 °C については上述で実験済みである)。このときの酸側である塩化第二銅水溶液に対す

るアルカリ側である炭酸ナトリウム水溶液の供給比（炭酸ナトリウム水溶液の供給量÷塩化第二銅水溶液の供給量）を調べると同図に示す通りであった。この結果から 95℃ 以上になると、同様の理由により、pH 制御により供給量を制御すると Cl 源である塩化第二銅溶液が比較的過剰に供給されることになり、塩基性炭酸銅に含まれる Cl 濃度が高くなる。

【 0 0 4 5 】

そこで 95℃ において供給比を 90℃、pH 8.0 のときの供給比 1.8 として反応させる試験及び、100℃ において供給比を 75℃、pH 8.0 のときの供給比 2.0 として反応させる試験を行ったところ、塩基性炭酸銅中の Cl 濃度は夫々 35 ppm 及び 40 ppm となった。従って反応温度を 95℃ 以上に設定する場合には、pH 制御を行わずに前記供給比を一定になるようにあるいは所定の範囲内におさまるように制御することが有効である。

【 0 0 4 6 】

(実施例 3 - 2)

塩化第二銅水溶液の代わりに硫酸第二銅水溶液を用い、実施例 2 - 1 の条件において、反応温度を 75℃、80℃、90℃、95℃ 及び 100℃ に夫々設定して塩基性炭酸銅を得、これら塩基性炭酸銅に含まれる SO₄ 濃度を調べたところ図 7 に示す結果が得られた（75℃、80℃、90℃ については上述で実験済みである）。このときの酸側である硫酸第二銅水溶液に対するアルカリ側である炭酸ナトリウム水溶液の供給比（炭酸ナトリウム水溶液の供給量÷硫酸第二銅水溶液の供給量）を調べると同図に示す通りであった。この結果から 95℃ 以上になると、第 2 の実施の形態にて述べたように実際の pH と見掛けの pH との差が大きくなり、pH 制御により供給量を制御すると SO₄ 源である硫酸第二銅溶液が比較的過剰に供給されることになり、塩基性炭酸銅に含まれる SO₄ 濃度が高くなる。

【 0 0 4 7 】

そこで 95℃ において供給比を 90℃、pH 8.0 のときの供給比 1.6 として反応させる試験及び、100℃ において供給比を 75℃、pH 8.0 のときの供給比 1.8 として反応させる試験を行ったところ、塩基性炭酸銅中の SO₄ 濃

度は夫々 2 0 0 p p m 及び 1 2 0 p p m となった。

【 0 0 4 8 】

(実施例 4 - 1)

C l 濃度 (塩素濃度) が約 5 0 p p m である塩基性炭酸銅を銅補給剤として電気メッキを下記条件で実施した。

【 0 0 4 9 】

電気メッキ条件

- ・ 陽極 : チタンに白金族 (P t : I r = 7 : 3) を被覆したもの
- ・ 陰極 : 銅板
- ・ 電極面積 : 1 0 c m × 1 0 c m
- ・ 電流密度、電流、電圧 : 1 A / d m 2 , 1 A , 2 , 2 V
- ・ 銅濃度 C u として 1 8 g / リットル
- ・ 硫酸濃度 H 2 S O 4 として 1 8 0 g / リットル

開始時のメッキ浴中の C l 濃度を約 2 0 p p m に調整した。銅濃度を一定に保持するように塩基性炭酸銅を供給した場合、メッキ浴中の C l 濃度は 1 ~ 2 p p m / 日増加した。しかしメッキ浴中の C l 濃度が約 4 0 p p m になった時点でその後の C l 濃度が一定になった。4 0 日間経過後においても、C l 濃度の増加は見られなかった。これは陽極からの C l 発生量と、供給した塩基性炭酸銅に含まれる C l 量のバランスがとれたものと考えられる。最終的に得られた陰極の表面は非常に平坦で平滑であった。

【 0 0 5 0 】

(実施例 4 - 2)

S O 4 濃度が約 1 5 0 p p m である塩基性炭酸銅を銅補給剤として電気メッキを上記の実施例 4 と同一の条件で実施した。

【 0 0 5 1 】

初期のメッキ浴中の硫酸濃度を 1 8 0 g / リットルとして電気メッキを開始する。銅濃度を一定に保持するように塩基性炭酸銅を供給した場合、メッキ浴中の S O 4 濃度の増加は 9 m g / 日であった。メッキ浴からの S O 4 の揮散などは

生じなかった。メッキ浴における SO_4 の蓄積の進行が非常に遅く、メッキ浴中の SO_4 濃度制御のために希釈などの処置は必要でないと考えられる。

【 0 0 5 2 】

(比較例 4 - 1)

Cl 濃度が約 2 0 0 p p m である塩基性炭酸銅を銅補給剤として電気メッキを上記の実施例 4 と同一の条件で実施した。

【 0 0 5 3 】

開始時のメッキ浴中の塩素濃度を約 2 0 p p m に調整した。銅濃度を一定に保持するように塩基性炭酸銅を供給した場合、メッキ浴中で 3 ~ 4 p p m / 日の Cl 濃度の増加が起こった。これは陽極からの Cl 発生量よりも、供給した塩基性炭酸銅に含まれる Cl 量の方が大きいことが原因であると考えられる。4 0 日間経過後、メッキ浴中の Cl 濃度は約 1 6 0 p p m となった。最終的に得られた陰極の表面は実施例 4 に比較して粗面となった。

【 0 0 5 4 】

(比較例 4 - 2)

SO_4 濃度が約 5 0 0 p p m である塩基性炭酸銅を銅補給剤として電気メッキを上記の実施例 4 と同一の条件で実施した。

【 0 0 5 5 】

初期のメッキ浴中の硫酸濃度を 1 8 0 g / リットルとして電気メッキを開始する。銅濃度を一定に保持するように塩基性炭酸銅を供給した場合、メッキ浴中で 3 0 m g / 日の SO_4 濃度の増加が起こった。メッキ浴からの SO_4 の揮散などは生じなかった。そのためメッキ浴に SO_4 の蓄積が生じ、メッキ浴中の SO_4 濃度制御のために希釈などの処置が必要となった。

【 0 0 5 6 】

(実施例 4 シリーズの考察)

塩基性炭酸銅中の Cl 濃度が 5 0 p p m である場合を代表例として、メッキ処理が良好でメッキ浴中の Cl 濃度の増加がないことを確認しているが、 Cl 濃度が 8 0 p p m であっても全く同様の結果が期待できる。ただし 2 0 0 p p m 程度では、上述のような不都合が起こるため、本発明では安全を見て塩基性炭酸銅中

の Cl 濃度が 8 0 p p m 以下を目標としている。

【 0 0 5 7 】

また塩基性炭酸銅中の SO_4 濃度が 1 5 0 p p m である場合を代表例としているが、 SO_4 濃度が 2 0 0 p p m 以下であれば、 SO_4 の蓄積は遅く、もし SO_4 濃度制御のために希釈などの処置が必要になるとしても、そこに至までの期間は十分長いものであると推測できる。

【 0 0 5 8 】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、良好なメッキ処理を行うことができる銅メッキ材料が得られる。また本発明により得られた銅メッキ材料を用いることにより、建浴に至るまでの時間が長くなり、コストアップを抑えることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の塩基性炭酸銅の製造方法の実施の形態を示す説明図である。

【図 2】

本発明の塩基性炭酸銅の製造方法の他の実施の形態を示す説明図である。

【図 3】

本発明により得られた塩基性炭酸銅を用いてメッキするときに使用されるメッキ処理装置の一例を示す構成図である。

【図 4】

反応条件と塩基性炭酸銅中の不純物濃度との関係を示す説明図である。

【図 5】

反応条件と塩基性炭酸銅中の不純物濃度との関係を示す説明図である。

【図 6】

反応温度と塩基性炭酸銅中の Cl 濃度と塩化第二銅に対する炭酸ナトリウムの供給比との関係を示す説明図である。

【図 7】

反応温度と塩基性炭酸銅中の SO_4 濃度と硫酸第二銅に対する炭酸ナトリウムの供給比との関係を示す説明図である。

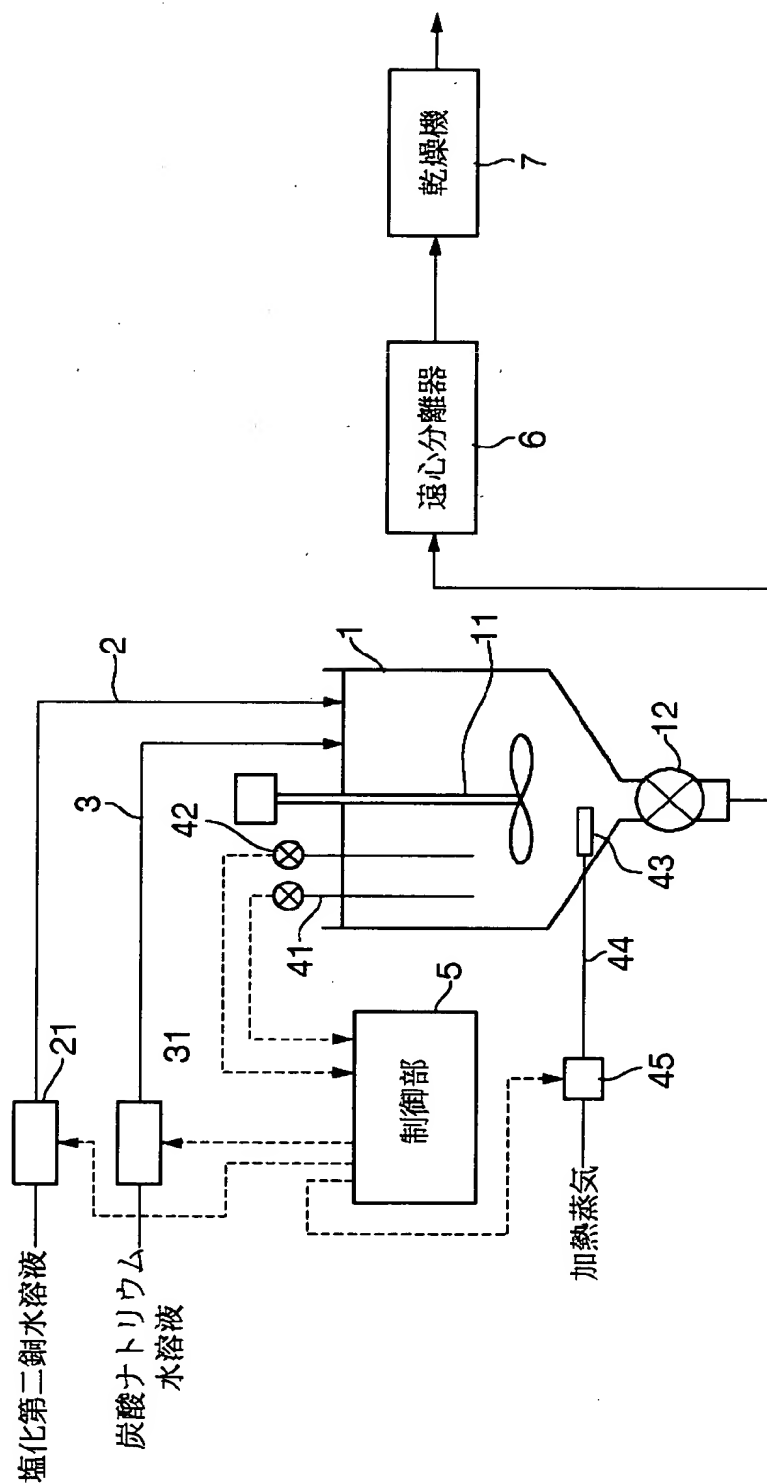
【符号の説明】

- 1 反応槽
- 2 塩化第二銅水溶液の供給ライン
- 3 炭酸ナトリウム
- 2 1、3 1 流量調整部
- 4 1 p H 検出部
- 4 2 温度検出部
- 4 3 蒸気のパブリング手段
- 4 5 蒸気の流量調整部
- 5 制御部
- 6 遠心分離機
- 7 乾燥機
- 8 電解槽
- 8 1 不溶性陽極
- 8 2 陰極である被メッキ体
- 8 3 溶解槽
- 8 4 ホッパ

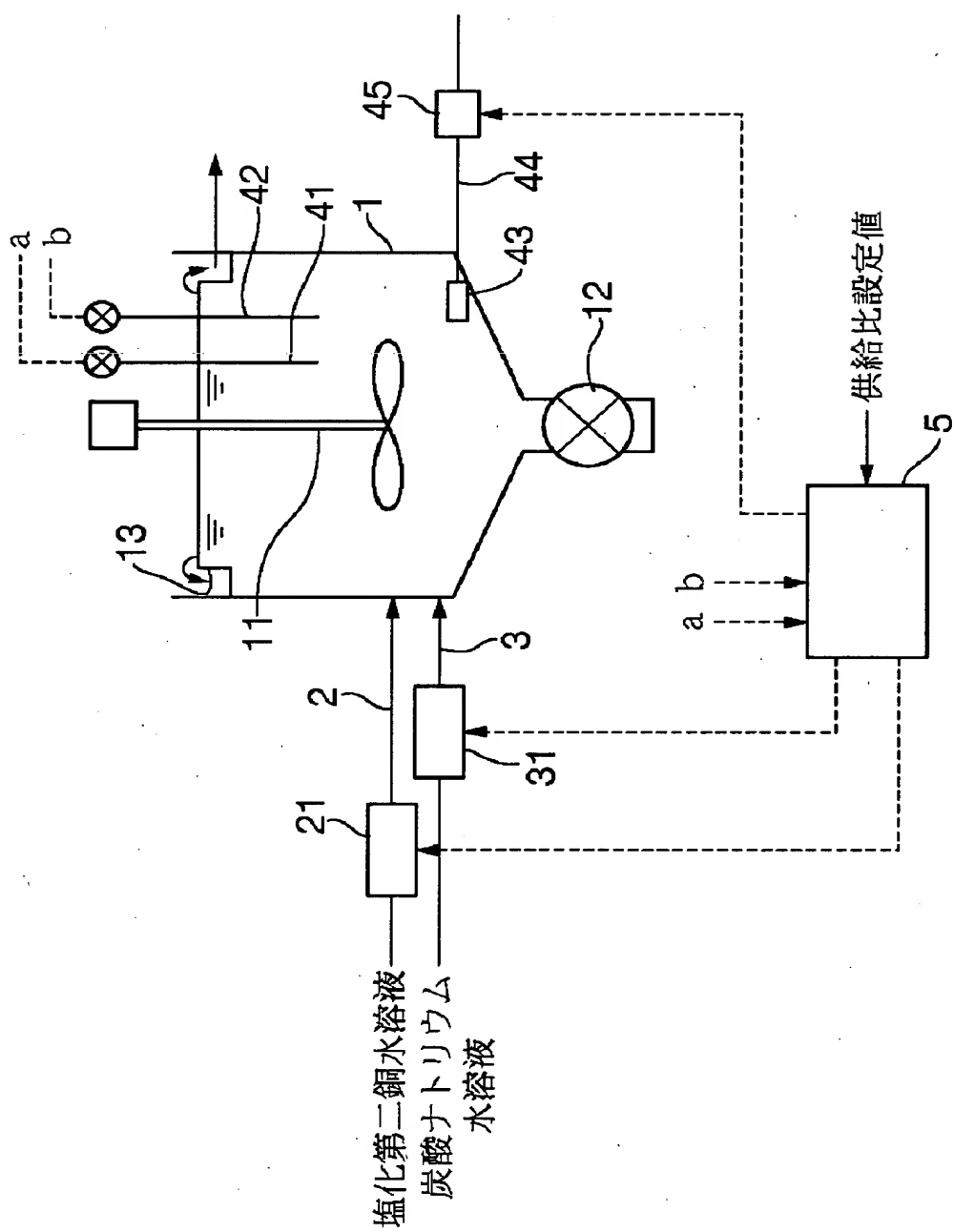
【書類名】

図面

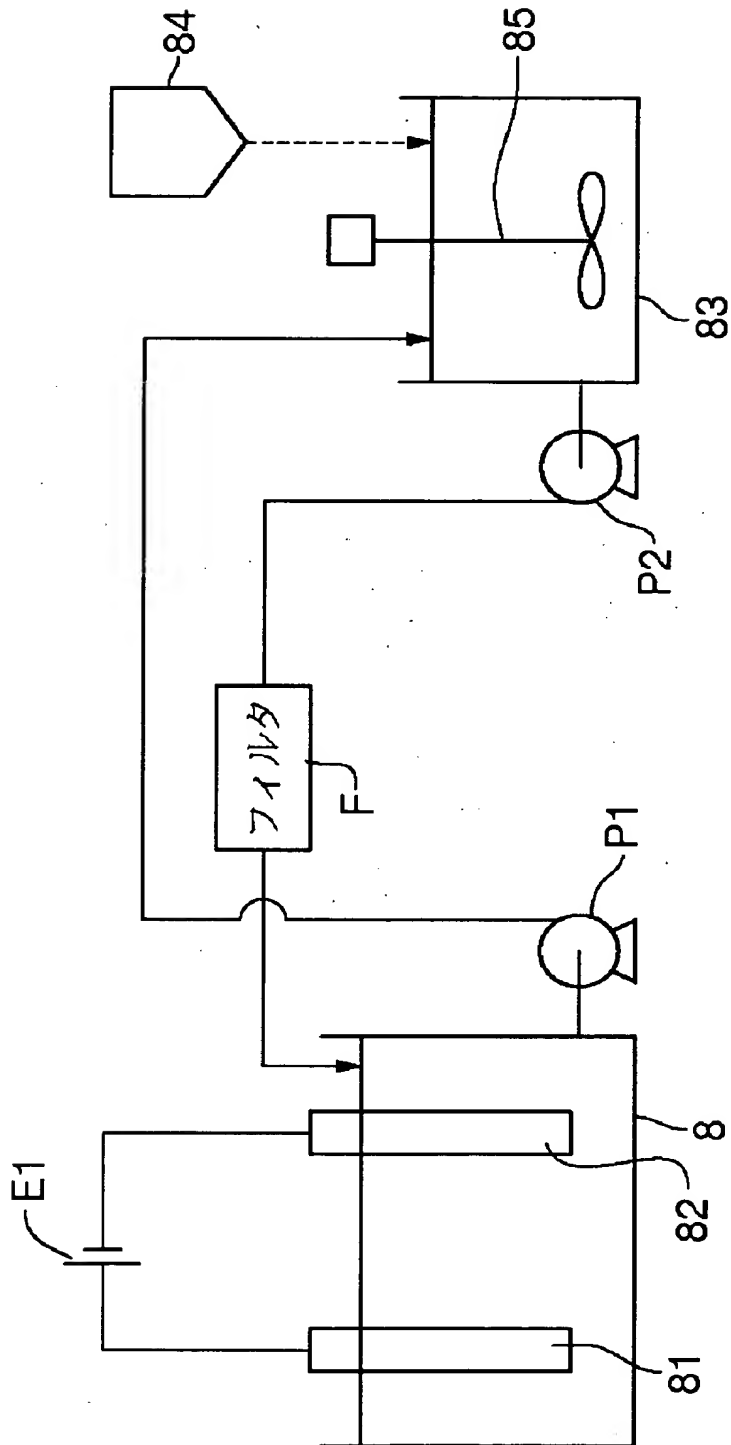
【図1】



【図2】



【図 3】



【図 4】

	反応温度 (℃)	反応時間 (時間)	p H	C l (p p m)	N a (p p m)
実施例 1 - 1	75	2	8.0	75	
実施例 1 - 2	75	2	8.5	65	
実施例 1 - 3	75	2	8.75	60	
実施例 1 - 4	75	2	9.0	50	
実施例 1 - 5	80	2	8.0	70	3200
実施例 1 - 6	90	2	8.0	40	1800
実施例 1 - 7	75	4	8.0	60	2200
実施例 1 - 8	75	8	8.0	40	1500
実施例 1 - 9	75	2	8.0	30	100
実施例 1 - 10	75	2	8.0	60	1400
実施例 1 - 11	75	4	8.5	40	1800
実施例 1 - 12	75	1.5	8.0	80	
比較例 1 - 1	75	2	7.3	150	
比較例 1 - 2	70	2	8.0	170	
比較例 1 - 3	70	8	8.0	100	

【図 5】

	反応温度 (℃)	反応時間 (時間)	pH	SO ₄ (ppm)	Na (ppm)
実施例 2-1	75	2	8.0	190	
実施例 2-2	80	2	8.0	180	1830
実施例 2-3	90	2	8.0	130	1030
実施例 2-4	75	1.5	8.0	200	
比較例 2-1	75	2	7.3	510	

【図 6】

反応温度 (℃)	75	80	90	95	100
Cl 濃度 (ppm)	150	70	40	110	50000
供給比	2.0	1.9	1.8	1.5	1.2

【図 7】

反応温度 (℃)	75	80	90	95	100
SO ₄ 濃度 (ppm)	190	180	130	360	15000
供給比	1.8	1.7	1.6	1.3	1.0

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電解銅メッキ処理するときに銅メッキ浴に銅イオンの補給剤として供給される塩基性炭酸銅を製造するにあたり、メッキに悪影響を与える Cl や SO_4 の濃度が低い塩基性炭酸銅を得ること。

【解決手段】 塩化第二銅水溶液と炭酸イオンを含む水溶液とを混合して、混合液の pH を 8.0～9.0 の範囲に維持すると共に、前記混合液の温度を 75°C ～ 90°C に維持しながら塩基性炭酸銅を生成し、この塩基性炭酸銅を固液分離しかつ洗浄することにより塩素濃度を 80 ppm 以下とする。また塩化第二銅水溶液の代わりに硫酸第二銅水溶液を用いる場合も同様の反応条件で製造し、 SO_4 濃度が 200 ppm 以下である塩基性炭酸銅を得る。反応温度を 95°C 以上とする場合には、混合液の pH 制御を行わずに例えば塩化第二銅水溶液と炭酸イオンとの供給比を制御する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000215615]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県横浜市鶴見区末広町1丁目7番地
氏 名 鶴見曹達株式会社